N° d'Enregistrement
au C. N. R. S.
A. O. 9045

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie

LA THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

présentée pour l'obtention

DU GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

A L'UNIVERSITÉ PARIS VI

par

Pierre RIGAUD

Sujet de la thèse : Mesure de la variation de l'ozone crépusculaire au moyen d'un photomètre stellaire embarqué à bord d'une nacelle stratosphérique.

Soutenue le 5 Octobre 1973, devant la Commission d'examen composée de :

M.	J. DELLOUE	*Président*
M.	M. GARNIER	*Examinateurs*
Mme	A. VASSY	
Mme	M.L. CHANIN	

N° d'Enregistrement
au C. N. R. S.
A. O. 9045

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie

LA THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

présentée pour l'obtention

DU GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

A L'UNIVERSITÉ PARIS VI

par

Pierre RIGAUD

Sujet de la thèse : Mesure de la variation de l'ozone crépusculaire au moyen d'un photomètre stellaire embarqué à bord d'une nacelle stratosphérique.

Soutenue le 5 Octobre 1973, devant la Commission d'examen composée de :

M.	J. DELLOUE	*Président*
M.	M. GARNIER	*Examinateurs*
Mme	A. VASSY	
Mme	M.L. CHANIN	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ann. Geophys., t. 30, fasc. 2, 1974, p. 319 - 328

Photodissociation de l'ozone au moment du lever du soleil, entre 40 et 65 km d'altitude*

par

P. RIGAUD,

Laboratoire de Physique de l'Atmosphère
Station Scientifique du Val Joyeux
78450 – VILLEPREUX

RESUME. – *Une mesure a été effectuée le 14 octobre 1972 depuis la base de Aire-sur-l'Adour (Landes) avec un photomètre stellaire embarqué à bord d'une nacelle plafonnant à l'altitude de 35 km. Une diminution de l'ozone a pu être mesurée au moment du lever du Soleil. Cette diminution est expliquée par le fait qu'un point donné de l'espace reçoit successivement les différentes longueurs d'onde du rayonnement solaire, les plus grandes longueurs d'onde arrivant les premières. Ainsi la photodissociation de l'oxygène moléculaire n'a lieu qu'après la fin de la mesure. De plus le cycle destructeur de l'ozone par les oxydes d'azote a lieu en présence d'une concentration de nuit pour NO_2 dont on peut approcher la valeur.*

ABSTRACT. – *A balloon-borne stellar photometer was launched on October 14, 1972 from the French base located at Aire-sur-l'Adour, reaching an altitude of 35 km. A reduction of the ozone thickness was detected at sunrise. We believe that this phenomenon can be explained by the fact that each point of the line of sight receives sequentially the different wavelengths of the solar spectrum, red light coming first and U.V. last. Therefore, the photodissociation of the molecular oxygen takes place after the end of the measurement. Furthermore, the destruction cycle of the ozone by the nitrogen oxydes takes place in presence of the night concentration of NO_2 which can be estimated by this method.*

1. Introduction

La détermination de la répartition verticale de l'ozone atmosphérique au moyen de radiosondes montre un maximum de concentration vers 20-25 km. Ceci prouve qu'il y a formation et destruction continuelle de l'ozone, car le rapport de mélange n'est pas constant. Chapman (1930), le premier, a pensé que la formation et la destruction de l'ozone étaient essentiellement photochimiques.

Au moment du lever et du coucher du Soleil, les composantes de l'équilibre changent brusquement et l'on peut prévoir que l'atmosphère évolue vers un nouvel état d'équilibre. C'est pourquoi nous avons mis au point une expérience destinée à déterminer l'épaisseur réduite de l'ozone de la mésosphère et de la haute stratosphère au moment du lever du Soleil. A ce niveau O_2, O, O_3, sont liés entre eux par de nombreuses réactions, dont certaines photochimiques.

---

* Article recouvrant en partie la thèse de Doctorat ès Sciences Physiques présentée à l'Université de Paris VI (5 octobre 1973)

Les théories prévoient pendant la nuit une augmentation de l'ozone des hautes couches de l'atmosphère. La brusque diminution de l'ozone mésosphérique lors du lever du Soleil est expliquée par les réactions de photodissociation :

$$O_3 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O_2 \quad (3100\,\mathring{A} < \lambda < 11400\,\mathring{A})$$

$$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2 \quad (\lambda < 3100\,\mathring{A})$$

Si la plupart des auteurs sont d'accord sur l'aspect qualitatif de la théorie il en est autrement de l'aspect quantitatif. Quant aux expériences destinées à mesurer l'ozone de nuit, elles ont donné des résultats souvent contradictoires. Seule une mesure effectuée à l'aide d'un ballon plafonnant présente le caractère de continuité nécessaire à une étude de la *variation de* l'ozone de la haute atmosphère.

Les ballons actuels permettent d'emmener une nacelle stratosphérique à 35-40 km d'altitude seulement. Une mesure de la variation d'ozone in situ à cette altitude apparaît difficile, car la variation est théoriquement extrêmement faible. Par contre une mesure optique, utilisant les propriétés absorbantes remarquables de l'ozone, peut permettre de déterminer la variation du contenu intégré de l'ozone au-dessus de la nacelle le long de la ligne de visée d'un photomètre.

L'expérience réalisée consiste à faire voler un spectrophotomètre à bord d'une nacelle pointée plafonnant au-dessus de la plus grande partie de l'ozone stratosphérique. Ce spectrophotomètre mesure l'intensité reçue à plusieurs longueurs d'onde dans la bande de Hartley où l'ozone absorbe fortement, il est pointé sur une étoile émettant dans l'ultraviolet. Les mesures s'effectuent de nuit et au moment du lever du Soleil. L'expérience s'arrête au moment où le ballon est éclairé par le Soleil. La nacelle est donc toujours dans l'ombre et l'on peut négliger l'excursion en altitude du ballon.

2. Moyens techniques utilisés

La mesure n'est réalisable que si le signal en provenance de l'étoile est nettement supérieur à celui dû au fond stellaire, même pour les longueurs d'onde très absorbées par l'ozone. Le champ du photomètre devra être le plus faible possible, l'emploi d'une nacelle pointée est donc obligatoire. Nous avons obtenu une place sur la nacelle stratosphérique de l'Observatoire de Genève. Cette nacelle permet d'orienter (en prenant comme référence la composante horizontale du champ magnétique terrestre), dans une direction déterminée à l'avance, un appareil scientifique avec une précision meilleure que le demi degré. Suivant les ordres du programmateur de bord elle pointe une direction de l'espace et laisse défiler l'étoile choisie dans le champ de l'appareil scientifique, puis recommence l'opération un peu plus loin sur la voûte céleste dans la trajectoire de l'étoile. Ce système de visée oblige les appareils scientifiques à avoir un champ relativement grand (un degré).

Le photomètre possède une optique se composant d'un télescope du type Cassegrain au foyer duquel est placé un photomultiplicateur devant lequel défilent quatre filtres interférentiels respectivement centrés sur 2534, 2805, 3035 et 3291 *Å*. Le courant photoélectrique est amplifié par un amplificateur logarithmique. Les informations analogiques sont mémorisées dans quatre amplificateurs échantillonneurs bloqueurs qui sont explorés par la télémesure. Si l'amplitude du signal reçu est trop faible ou trop forte, on peut faire varier par télécommande la haute tension du photomultiplicateur afin de changer le gain de l'amplification. Cet appareillage a été décrit en détail par ailleurs [Rigaud et Seguin, 1973]

3. Mesures et dépouillement

Un vol financé par le CNES a eu lieu le 14 obtobre 1972 depuis la base de Aire-sur-l'Adour. Ce vol de nuit qui utilisait un ballon Raven de 85.000 m³ a permis à la nacelle de plafonner à l'altitude de 34,7 km et de faire des mesures photométriques de Kappa Orionis jusqu'à quelques minutes avant le lever du Soleil au niveau du ballon.

Le domaine de longueurs d'onde utilisé par le photomètre correspond à une fenêtre dans l'absorption atmosphérique où seul l'ozone présente une absorption sélective en plus de l'absorption par diffusion moléculaire.

Le signal I obtenu pour un des filtres interférentiels en retranchant du courant photoélectrique, mesuré lorsque la nacelle est pointée sur l'étoile, le courant, dû à la lumière diffusée (fond du ciel et fond stellaire), lorsque la nacelle est dépointée, peut s'exprimer sous la forme :

$$I = C \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_0(\lambda)\, S(\lambda)\, T(\lambda)\, R^2(\lambda)\, 10^{-\alpha(\lambda) x \sec z_N}\, 10^{-K(\lambda) y \sec z_N}\, d\lambda$$

C = constante (coefficient de proportionalité dû au photomètre)

$I_0(\lambda)$ = répartition énergétique du rayonnement stellaire

$S(\lambda)$ = sensibilité spectrale du photomultiplicateur

$T(\lambda)$ = facteur de transmission du filtre interférentiel considéré

$R(\lambda)$ = facteur de réflexion de la couche réfléchissante des miroirs du télescope

$\alpha(\lambda)$ = coefficient d'absorption de l'ozone [Inn et Tanaka, 1953]

x = épaisseur réduite de l'ozone au-dessus de la nacelle

z_N = distance zénithale de l'étoile vue de la nacelle

$K(\lambda)$ = coefficient d'absorption par diffusion moléculaire

y = épaisseur réduite de l'atmosphère au-dessus de la nacelle

λ_1, λ_2 = longueurs d'onde limites du filtre interférentiel

La faible épaisseur réduite d'atmosphère au-dessus de la nacelle permet de négliger la deuxième exponentielle devant la première pour les filtres où l'ozone absorbe fortement. L'énergie stellaire $I_0(\lambda)$ de Kappa Orionis est connue par des mesures en fusées [Boggess et Kondo, 1968], [Stecher, 1969]. Le calcul permet de déterminer sec z_N à chaque instant. Il est donc possible de calculer x épaisseur réduite d'ozone au-dessus de la nacelle à différents moments en utilisant le rapport de deux courants correspondant à deux filtres interférentiels où l'ozone absorbe très inégalement. Nous obtenons ainsi la valeur absolue de l'épaisseur réduite d'ozone au-dessus de la nacelle pendant la nuit.

Au moment du lever du Soleil, la valeur du signal retranché lorsque le télescope est complètement dépointé augmente considérablement, ce qui retire toute précision à la mesure de la variation de l'ozone à partir de 5 h 30 min. 30 sec. T.U. –

Afin d'interpréter en fonction de la photochimie de l'atmosphère les variations constatées au cours de l'expérience, il est nécessaire de connaître l'éclairement par le Soleil du trajet étoile-photomètre en fonction du temps et de la longueur d'onde.

A. Parcours géométrique du rayon issu du centre du Soleil

Soit H l'altitude en km sur le parcours optique étoile-photomètre du rayon rasant du Soleil.

$$H = R\left(\frac{1}{\cos U} - 1\right)$$

R = rayon de la sphère tangente à la Terre (que nous prendrons égal à 6370 km vu la latitude où nous faisons la mesure)

U = dépression solaire (fonction de φ et L).

La difficulté du calcul réside dans le fait que φ et L(latitude et longitude du point d'altitude minimum, du trajet étoile-photomètre, éclairé par le Soleil) sont inconnues. Deux équations supplémentaires sont donc nécessaires, elles sont fournies par la géométrie élémentaire.

$$R + H = (R + 35)\,\frac{\sin(\pi - z_N)}{\sin z}$$

R et H en km

z = distance zénithale de Kappa Orionis vue du point d'altitude minimum éclairé par le Soleil sur le trajet étoile-photomètre

z_N = distance zénithale de Kappa Orionis vue de la nacelle

$$\frac{\varphi - \varphi_N}{L_N - L} = \frac{1}{tg\,(Az - \pi)\cos\varphi_N}$$

φ_N et L_N latitude et longitude géographiques de la nacelle

Az azimut de l'étoile vue de la nacelle

Les résultats de la résolution de ce système de trois équations à trois inconnues (H, φ et L) sont représentés sur la courbe 1 de la figure 1. Puisque les rayons solaires sont sensiblement perpendiculaires au trajet étoile-photomètre ces résultats diffèrent peu de ceux que l'on aurait obtenus en faisant le calcul pour la verticale de la nacelle.

B. Parcours optique

La réfraction à l'horizon est de 36′36″, donc pour le rayon rasant tangent à la Terre la déviation totale atteint le 1°13′. D'autre part, il faut tenir compte du diamètre apparent du Soleil (32′). Il y a donc une différence d'angle de (1°13′ + 16′) = 1°29′ entre le premier rayon lumineux issu du bord du Soleil qui éclaire la haute atmosphère et le trajet géométrique du rayon issu du centre du Soleil. Ceci correspond à une différence de 6 min. de temps (courbes 2 et 3, figure 1).

Les rayons solaires éclairant les premiers le parcours étoile photomètre sont considérablement absorbés. L'ozone présent sur le parcours optique tangent à la Terre absorbe complètement les courtes longueurs d'onde (2100-3000 Å), l'oxygène moléculaire absorbant les longueurs d'onde plus courtes ; l'absorption par diffusion moléculaire renforce cet effet sélectif vers les courtes longueurs d'onde, puisque $K(\lambda)$ coefficient d'absorption par diffusion moléculaire est proportionnel à λ^{-4}. Il faut attendre que les rayons solaires passent tangentiellement à l'atmosphère terrestre à une altitude supérieure à 40 km pour que le rayonnement de longueur d'onde inférieure à 3000 Å commence à apparaître (densité optique inférieure à 4). La diminution de l'épaisseur réduite d'ozone au-dessus de l'altitude de la nacelle ne peut donc s'expliquer que par la photodis-

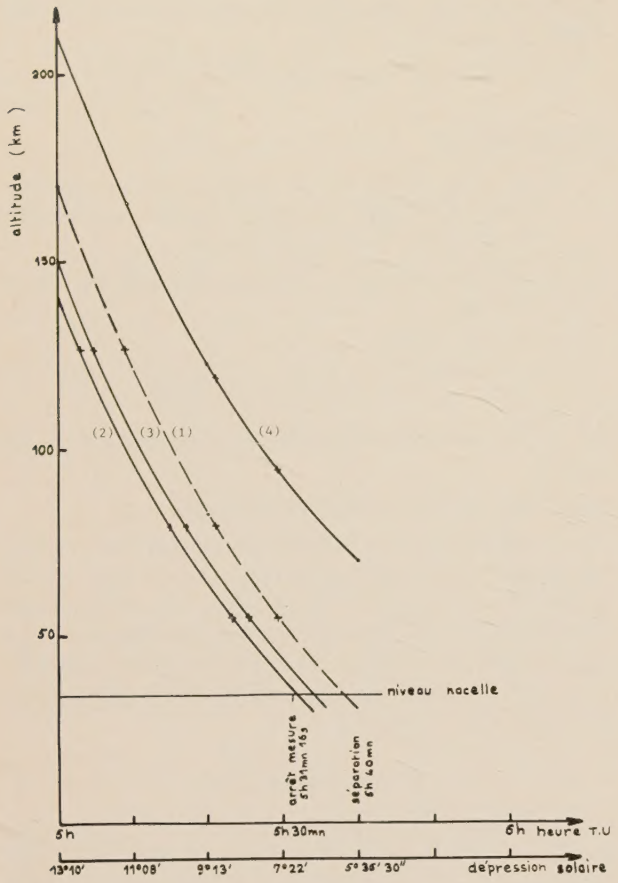

Fig. 1

Altitude minimum éclairée par le Soleil sur le trajet étoile-photomètre.

COURBE 1 : La courbe en pointillé indique l'altitude minimum, sur le trajet étoile-photomètre, atteinte géométriquement par le rayon issu du centre du Soleil. Elle correspond aussi à l'apparition de la longueur d'onde 3500 Å ($d < 4$), compte tenu de la réfraction.

COURBES 2 et 3 : Les deux courbes du bas indiquent pour le bord supérieur et le bord inférieur du Soleil l'arrivée, compte tenu de la réfraction, du rayonnement visible sur le parcours étoile-photomètre.

COURBE 4 : La courbe du haut correspond à l'apparition du rayonnement solaire pour les longueurs d'onde avoisinant 3000 Å (densité optique < 4). Ces longueurs d'onde subissent alors sur le trajet tangentiel dans l'atmosphère terrestre une absorption comparable à celle des longueurs d'onde autour de 2015 Å (où se présente un minimum dans l'absorption de l'ozone).

sociation de l'ozone des hautes couches par la lumière visible, en effet durant la mesure le Soleil n'éclaire en ultraviolet que des altitudes où la variation de l'ozone est indétectable depuis 35 km (courbe 4 figure 1).

4. Résultats numériques

A. Epaisseur réduite au-dessus de la nacelle

L'épaisseur réduite d'ozone au-dessus de la nacelle durant la nuit, déterminée à partir des résultats expérimentaux a pour valeur 0.23 mm ± 0,02 mm. L'erreur indiquée (10 %) n'est pas due à la mesure elle-même mais à l'incertitude sur les étalonnages et sur la valeur de l'émission stellaire (coefficients sous le signe $\int$, paragraphe 3). Cette valeur de 0,23 mm correspond à une colonne de 6,2 10^{17} molécules d'O_3 par cm^2.

B. Variation de l'épaisseur réduite au moment du lever du Soleil

Cette variation est présentée sur la courbe de la figure 2 (doubles abscisses : temps *TU* et dépression solaire ; doubles ordonnées : épaisseur réduite en cm et en nombre de molécules par cm^2).

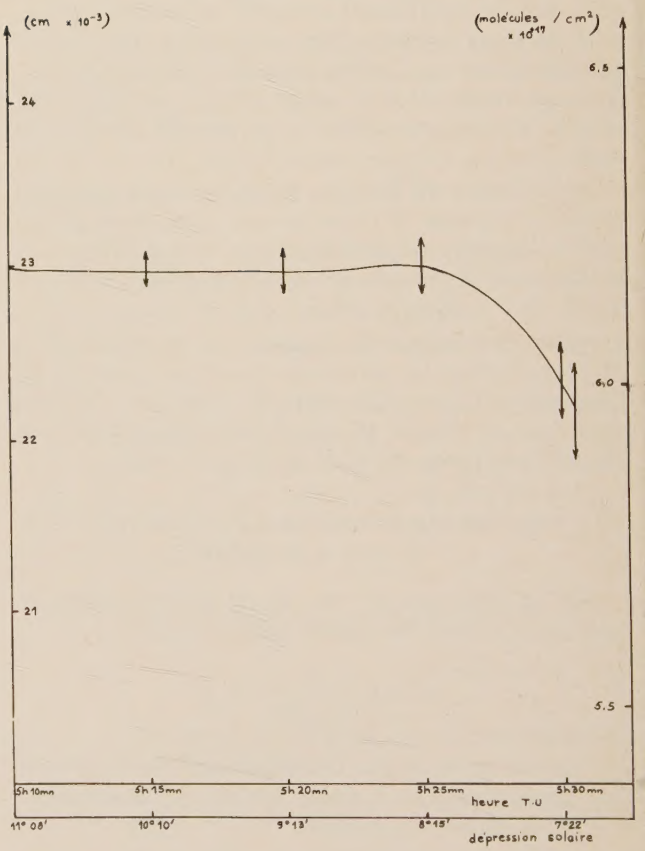

Fig. 2

Variation de l'épaisseur réduite d'ozone au-dessus de la nacelle au moment du lever du Soleil.

Entre 5 h 25 min. et 5 h 30 min. 30 sec. (soit pendant 330 sec.) la quantité d'ozone au-dessus de l'altitude de la nacelle diminue de 0,25 10^{17} molécules/cm^2. L'erreur introduite par l'incertitude sur les étalonnages et la valeur de l'émission stellaire est extrêmement faible dans l'évaluation de cette variation puisqu'il s'agit de la mesure d'une variation.

La dépression solaire varie dans le même temps de 8°15 à 7°15.

C'est la première fois qu'une variation de l'ozone est mise en évidence expérimentalement au moment du lever du Soleil.

5. Interprétation

A. Théorie simplifiée de l'ozone de la haute stratosphère et de la basse mésosphère

Les notions qui nous paraissent essentielles pour la compréhension de l'aéronomie de l'atmosphère entre 40 et 65 km d'altitude sont présentées ci-dessous, cette région étant homogène pour la photochimie de l'ozone. Les réactions les plus importantes pour l'équilibre de l'ozone, le jour, sont dans une atmosphère oxygène-hydrogène-oxydes d'azote :

(1) $O_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$

J_1 $1750\,\mathring{A} < \lambda < 2424\,\mathring{A}$

(2) $O_2 + O(^3P) + M \rightarrow O_3 + M$ k_2 voir texte

(3) $O_3 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O_2$

J_3 $3100\,\mathring{A} < \lambda < 11400\,\mathring{A}$

(4) $O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2$ J_4 $\lambda < 3100\,\mathring{A}$

(5) $O(^1D) + M \rightarrow O(^3P) + M$

$k_5 = 3{,}8.10^{-11}$ [De More et Raper, 1964]

(6) $O_3 + O(^3P) \rightarrow 2\,O_2$

$k_6 = 2.10^{-11}\ \exp(-2395/T)$ [Schiff, 1969]

(7) $O_3 + O(^1D) \rightarrow 2\,O_2$

$k_7 = 3.10^{-10}$ [Fitzsimmons et Bair, 1964]

(8) $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\,OH$ J_8 $\lambda < 5650\,\mathring{A}$

(9) $O(^3P) + OH \rightarrow O_2 + H$

$k_9 = 5.10^{-11}$ [Kaufman, 1964]

(10) $O_3 + H \rightarrow O_2 + OH$

$k_{10} = 2{,}6.10^{-11}$ [Kaufman, 1964]

(11) $O_2 + H + M \rightarrow HO_2 + M$

$k_{11} = 3.10^{-32}\ (270/T)^{1/3}$ [Larkin & Thrush, 1964]

(12) $O(^3P) + HO_2 \rightarrow O_2 + OH$

$k_{12} = 1.10^{-11}$ [Pettersen et Kretchmer, 1960]

(13) $O_3 + OH \rightarrow O_2 + HO_2$

$k_{13} = 5.10^{-13}$ [Kaufman, 1964]

(14) $O_3 + HO_2 \rightarrow 2\,O_2 + OH$

$k_{14} = 1.10^{-14}$ [Hunt, 1966]

(15) $NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O(^3P)$ J_{15} $\lambda < 3975\,\mathring{A}$

(16) $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$

$k_{16} = 1{,}7.10^{-12}\ \exp(-1310/T)$ [Schofield, 1967]

(17) $NO_2 + O(^3P) \rightarrow NO + O_2$ k_{17} voir texte

(18) $O(^3P) + O(^3P) + M \rightarrow O_2 + M$

$k_{18} = 3{,}6.10^{-31}\ T^{-1}\ \exp(-170/T)$ [Schiff, 1969]

Les coefficients de réaction sont exprimés en molécules^{-1} cm^3 sec^{-1} (ou molécules^{-2} cm^6 sec^{-1} pour les réactions mettant en jeu un choc triple). Ils sont très variables suivant les auteurs ; par exemple pour la réaction 2 qui est très importante pour l'équilibre de l'ozone (c'est la seule possibilité de formation d'une molécule d'O_3), en prenant R = 2 cal. deg.$^{-1}$ mole^{-1} nous trouvons actuellement dans la littérature les valeurs suivantes :

$k_2 = 5{,}5.10^{-34}\ (T/300)^{-2{,}6}$

[Kaufman et Kelso, 1964]

$k_2 = 8{,}2.10^{-35}\ \exp(445/T)$

[Benson et Axworthy, 1965]

$k = 4.63.10^{-35}\ \exp(1050/T)$

[Johnston, 1968]

$k_2 = 1{,}16.10^{-35}\ \exp(1050/T)$ [Schiff, 1969]

$k_2 = 1{,}1.10^{-34}\ \exp(500/T)$

[Davis, Herron et Huie, 1972]

Ces différences se retrouvent pour le coefficient de la réaction de recombinaison entre deux "oxygènes impairs" (réaction 6) qui est loin d'être négligeable dans la haute stratosphère (car la température y est relativement élevée et c'est là que le produit $[O_3]$ $[O(^3P)]$ est maximum) et pour la plupart des autres coefficients. En particulier la réaction 17 a un coefficient encore controversé :

$k_{17} = 3{,}2.10^{-11}\ \exp(-530/T)$ [Schofield, 1967]

$k_{17} = 1{,}67.10^{-11}\ \exp(-330/T)$ [Johnston, 1971]

$k_{17} = 9{,}12.10^{-12}$ [Davis, Herron et Huie, 1973]

Les coefficients de photodissociation J sont aussi très variables suivant les auteurs. Pour les calculer il faut tenir compte, pour chaque molécule, de la photodissociation proprement dite (rendement quantique), de l'énergie solaire émise dans le domaine de longueurs d'onde efficace, du coefficient d'absorption du constituant, de l'absorption atmosphérique au-dessus de chaque altitude considérée.

A partir de ces coefficients de nombreux modèles théoriques de répartition verticale d'ozone ont été récemment mis au point. Citons en particulier Nicolet (1970), Shimazaki et Laird (1970) (1972), Hunt (1971), Crutzen (1971) (1972), Johnston (1971) (1972), Strobel (1972), Thomas et Bowman (1972), Bowman et Thomas (1973). Les répartitions verticales ainsi obtenues se rapprochent de celles mesurées.

Il est admis qu'au-dessus de 40 km d'altitude l'équilibre photochimique est rapidement établi. Les réactions très rapides 2, 3, 4 et 5 s'équilibrent en ne provoquant pas de production ou de destruction d'oxygènes impairs, ces réactions, finalement, ne transforment que de la lumière en chaleur (ce qui explique la température de la stratopause). Par contre le couple de réaction 1 et 2 produit plus d'ozone que ne peut en détruire la réaction 6. D'autres termes de perte entrent donc en jeu, par exemple les cycles avec les composés hydrogénés :

$$\left.\begin{array}{ll} (9) & O(^3P) + OH \rightarrow O_2 + H \\ (10) & O_3 + H \rightarrow O_2 + OH \end{array}\right\} \text{ cycle I}$$

$$= O_3 + O(^3P) \rightarrow 2\ O_2$$

$$\left.\begin{array}{ll} (12) & O(^3P) + HO_2 \rightarrow O_2 + OH \\ (13) & O_3 + OH \rightarrow O_2 + HO_2 \end{array}\right\} \text{ cycle II}$$

$$= O_3 + O(^3P) \rightarrow 2\ O_2$$

mais ce cycle est moins efficace que le précédent à cause de la lenteur de la réaction 13.

Les cycles des composés de l'azote, mis en évidence par Crutzen (1970) et Johnston (1971), interviennent aussi

$$\left.\begin{array}{ll} (16) & NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \\ (17) & NO_2 + O(^3P) \rightarrow NO + O_2 \end{array}\right\} \text{ cycle III}$$

$$= O_3 + O(^3P) \rightarrow 2\ O_2$$

Comme nous le verrons au paragraphe suivant ces deux réactions sont capitales au moment du lever du Soleil donc essentielles pour l'interprétation de nos resultats. Le cycle peut être répété indéfiniment puisque NO et NO_2 ne sont pas détruits. Il est seulement limité par la faible vitesse de la réaction 17. De jour cette faible vitesse est due à la faible concentration de NO_2 et de nuit $[O(^3P)] = 0$.

De plus, pendant la journée, à cause de la réaction 16, un cycle nul pour les "oxygènes impairs" va entrer en compétition avec le précédent et par conséquent l'entraver :

$$\left.\begin{array}{ll} (16) & NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \\ (15) & NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O(^3P) \\ & \qquad 3000\ A < \lambda < 3975\ \mathring{A} \\ (2) & O_2 + O(^3P) + M \rightarrow O_3 + M \end{array}\right\} \text{ cycle IV}$$

= pas d'effet (sinon thermique)

Donc la vitesse de la réaction 17 est bien celle qui détermine le taux de destruction de l'ozone par les oxydes d'azote.

Durant la nuit les 18 réactions intervenant dans l'équilibre de l'ozone deviennent très lentes par suite de la suppression des réactions de photodissociation qui amène très rapidement la disparition complète de $O(^1D)$, $O(^3P)$ et H et la diminution progressive de OH et NO dont les concentrations sont très faibles à la fin de la nuit. La quantité d'ozone a donc atteint un équilibre.

B. Variation des termes de production et de destruction de l'ozone au moment du lever du soleil

Comme il a été dit précédemment, les rayons solaires qui éclairent le parcours optique étoile-photomètre dans la haute atmosphère au moment où nous constatons une diminution de l'épaisseur réduite d'ozone (figure 2), sont les rayons visibles. Il faut attendre que la dépression solaire diminue pour que le rayonnement ultraviolet puisse arriver à son tour.

Notons que comme nous sommes au minimum d'automne pour l'ozone, l'absorption des rayonnements visible et ultraviolet du Soleil sur le trajet tangentiel dans l'atmosphère terrestre, sera elle aussi minimum.

Il semble logique de considérer que le phénomène que l'on mesure (variation de l'épaisseur réduite d'ozone) se situe au niveau de la stratopause car une variation de l'ozone mésosphérique serait invisible depuis le niveau de 35 km pour toutes les

théories sauf pour les anciens calculs de Hunt (1965, 1966). Nous mesurons en effet une épaisseur intégrée le long de la ligne de visée du photomètre. En partant d'une répartition verticale d'ozone "standard", nous avons calculé la photodissociation de l'ozone due à la lumière visible, pour chaque tranche de 1 km en tenant compte de l'absorption sur le trajet tangent à la Terre. C'est la haute stratosphère entre 45 et 50 km d'altitude qui a le plus d'importance car c'est là que le produit du temps éclairé par la concentration en ozone est maximum.

Au moment où le rayonnement visible arrive la réaction 3 a lieu, elle est suffisante pour détruire l'ozone mais insuffisante pour rendre la réaction 2 totalement efficace. Il faut attendre que la concentration de $O(^3P)$ augmente (elle part de zéro) et se stabilise pour que le terme de production devienne du même ordre que le terme de destruction (cela n'aura lieu qu'après l'arrivée du rayonnement ultraviolet photodissociant l'ozone et l'oxygène moléculaire).

A chaque seconde et pour chaque altitude, l'intensité du rayonnement solaire augmente par suite de la diminution de la dépression solaire et par conséquent de l'absorption sur le parcours tangentiel à la Terre. La quantité d'ozone susceptible d'être formée par la réaction 2 est donc plus petite que la quantité d'ozone détruite par la réaction 3.

Nous sommes alors dans un état de déséquilibre entre les composants oxygénés ; ce déséquilibre est encore accentué par les cycles destructeurs de l'ozone des composés hydrogénés qui peuvent intervenir par suite de la présence d'atomes de $O(^3P)$ produits par 3.

Enfin le cycle des oxydes d'azote (cycle III) qui est le plus important au lever du soleil, va pouvoir démarrer par la réaction 17 (figure 3).

$$(17) \qquad NO_2 + O(^3P) \rightarrow NO + O_2$$

$$(16) \qquad NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$

Ce cycle est d'autant plus rapide que la concentration de NO_2 est très importante à la fin de la nuit au niveau de 50 km d'altitude, en effet de jour c'est la réaction 17 qui limite le cycle par suite de sa faible vitesse due à la faible concentration de NO_2. Le cycle III sera d'autre part très efficace car le cycle IV n'entrera pas en concurrence puisque la photodissociation de NO_2 n'intervient que pour les longueurs d'ondes inférieures à 3975 $\AA$. Le coefficient d'absorption par diffusion moléculaire étant dix fois plus grand à 3500 $\AA$ qu'à 6000 $\AA$, la photodissociation de l'ozone dans les bandes de Chappuis aura lieu pendant plusieurs minutes en présence d'une très importante concentration de NO_2. Ensuite la photodissociation de NO_2 fera baisser rapidement la concentration de ce constituant et produira de l'oxygène atomique.

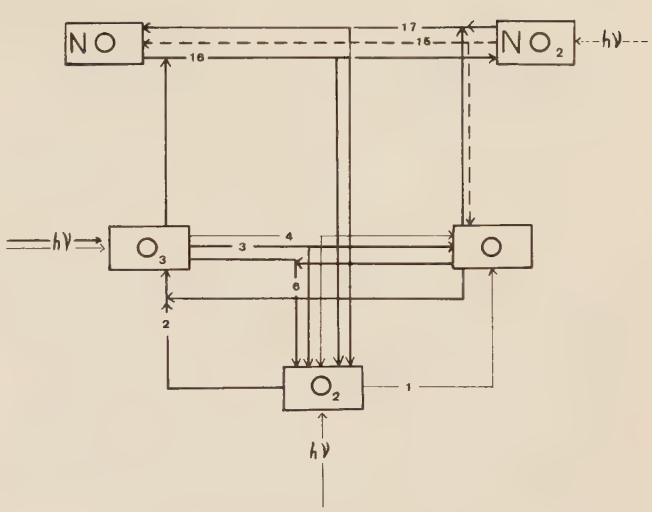

Fig. 3

Représentation schématique des principales réactions faisant intervenir les oxydes d'azote

$h\nu$ ——→ rayonnement solaire visible

$h\nu$ - - - - - → rayonnement solaire compris entre 3000 et et 3975 Å

$h\nu$ ——→ rayonnement solaire de longueur d'onde < 3000 Å

Donc *c'est précisément au moment du lever du Soleil que la destruction de l'ozone par les oxydes d'azote est la plus importante.* Ceci ne peut que confirmer notre hypothèse [Rigaud, 1973] sur le minimum de l'ozone de la haute atmosphère à ce moment. Mais la diminution sera plus grande que la remontée, l'équilibre de jour étant plus bas que l'équilibre de nuit.

C. Etude quantitative des résultats expérimentaux

Même pour le visible l'absorption par diffusion moléculaire est importante pour les premiers rayons qui éclairent la ligne de visée du photomètre. Ainsi à 6000 $\AA$, les premiers rayons solaires sont atténués à 96 %. Il ne faut donc pas employer les coefficients de photodissociation aux confins de l'atmosphère J_∞ (l'erreur serait énorme) pour calculer la photodissociation de NO_2 (entre 3000 et 3975 $\AA$) et O_3 dans les bandes de Chappuis.

Pour ce calcul nous avons pris pour $J_{3\infty}$ la valeur adoptée par Moreels (1973) ($J_{3\infty} = 3{,}53 \cdot 10^{-4}$) : ceci correspond au coefficient de photodissociation de l'ozone, pour les longueurs d'onde comprises entre 4250 et 8000 $\AA$, par la lumière solaire dont on connaît l'énergie en dehors de l'atmosphère par des mesures en avion [Arvesen, Griffin et Douglas Pearson, 1969].

Avec une répartition d'ozone "standard" nous obtenons entre 5 h 25 min et 5 h 30 min 30 sec *TU* une

photodissociation intégrée du même ordre que la variation mesurée. Il faut donc admettre que la recombinaison est néglibeable ; ce qui n'est absolument pas le cas en atmosphère d'oxygène car la réaction 2 est particulièrement rapide.

Quelles sont les réactions qui peuvent annuler les effets de la recombinaison par choc triple ?

La réaction 6 est loin d'être négligeable à ce niveau; près de la stratopause cette réaction entraîne la perte de la plus grande partie des "oxygènes impairs" produits par la réaction 1 dans la journée mais elle ne peut annuler les effets de la réaction 2. Il en est de même pour les cycles des composés hydrogénés.

Restent les oxydes d'azote dont le cycle détruit à la fois l'oxygène atomique et l'ozone. On peut admettre qu'aucune molécule d'ozone ne se reforme si :

$$k_{17}\ [NO_2]\ [O(^3P)] \geqslant k_2\ [O_2]\ [O(^3P)]\ [M]$$

car alors toute molécule d'O_3 formée par la réaction 2 sera détruite par la réaction 16.

Le calcul pour 50 km donne :

$$[NO_2] \geqslant \frac{k_2}{k_{17}}\ 10^{32}\ \text{molécules cm}^{-3}$$

en admettant pour k_2 et k_{17} les valeurs de Davis, Herron et Huie (ce sont les plus récentes) nous obtenons :

$$[NO_2] \geqslant 78.10^8\ \text{molécules cm}^{-3}$$

ce qui fournit pour NO_2 un rapport de mélange R de 35.10^{-8}

Pour expliquer la diminution d'ozone observée il faut donc, la nuit, admettre pour NO_2 un rapport de mélange de l'ordre de 35.10^{-8} au niveau de la stratopause (en considérant que le rapport k_2/k_{17} est maintenant bien connu, ce qui n'est peut-être pas évident).

Pour que le cycle joue pleinement son rôle il faut aussi que

$$k_{16}\ [NO]\ [O_3] \geqslant k_{17}\ [NO_2]\ [O(^3P)]$$

avec $[NO_2] \geqslant 78.10^8$ molécules cm^{-3}

en prenant

$[O_3] = 7{,}1.10^{10}$ (valeur fournie par Crutzen (1971))

$k_{16} = 1{,}7.10^{-12} \exp(-1310/T)$ [Schofield, 1967]

$[NO] \geqslant 78\ [O(^3P)]$

Ce qui est vrai au moment du lever du Soleil car la concentration en $O(^3P)$ part de zéro.

Au moment du lever du Soleil, un rapport de mélange pour NO_2 de 3,5 10^{-7} est-il possible au niveau de la stratopause ? Aucune mesure n'a encore été faite à ces altitudes. Par contre, des mesures de NO ont été effectuées à plus haute altitude (entre 90 et 60 km). Il ne faut pas perdre de vue que dans la mésosphère en dessous de 65 km, la valeur de NO_2 de nuit est sensiblement égale à la valeur de NO de jour par suite des réactions 15, 16 et 17. Pearce (1969) a trouvé pour NO un rapport de mélange de 7,9 10^{-7} à 75 km d'altitude, ce rapport diminuant ensuite très lentement avec l'altitude. Meira (1971) trouve pour NO des valeurs dix fois plus faibles. Des mesures de NO_2 ont été faites récemment à plus basse altitude ; Ackerman et Muller (1973) ont mesuré une augmentation du rapport de mélange de NO_2 (sensiblement de 10^{-9} à 10^{-8}), entre 20 et 28 km, démontrant la présence d'une couche stratosphérique de NO_2. L'extrapolation de ces différentes mesures permet d'encadrer notre estimation. Quant aux estimations théoriques certaines sont égales à la nôtre [Shimazaki et Laird, 1972] d'autres beaucoup plus faibles [Crutzen, 1973].

6. Conclusion

Pour la première fois une variation de la quantité intégrée d'ozone au-dessus de 34,7 km au moment du lever du Soleil a pu être détectée.

L'avantage de la méthode de mesure au moment de la transition jour-nuit est de permettre d'isoler la photodissociation de l'ozone dans les bandes de Chappuis de la photodissociation dans la bande de Hartley, ce qui n'est pas le cas lors d'une éclipse. La photodissociation de l'oxygène n'aura lieu qu'après la fin de la mesure. De plus l'amplitude de la variation mesurée met en évidence l'importance du cycle de destruction de l'ozone par les oxydes d'azote ; ce qui a permis de définir une relation entre les constantes de réaction k_7 et k_{17} et la concentration de NO_x au niveau de la stratopause

($[NO_x] = [NO_2]_{nuit} = [NO]_{jour}$ pour ces altitudes).

En faisant intervenir le cycle des oxydes d'azote on peut expliquer une différence au niveau de la stratosphère entre l'ozone de nuit et l'ozone de jour par le fait que la réaction 2 est neutralisée pendant plusieurs minutes. Sur la figure 1 nous voyons qu'il faut attendre 6 minutes de temps pour que le rayonnement solaire de longueur d'onde égale à 3500 $\AA$ arrive ($d < 4$). Avec les concentrations d'oxydes d'azote indiquées, nous pouvons évaluer à 20 % la diminution de l'ozone au moment du lever du Soleil à 50 km. Cette diminution sera ensuite, en partie seulement, comblée par une nouvelle formation d'ozone à partir des atomes d'oxygène formés par la photodissociation de NO_2 et de O_2. Donc une différence relativement importante entre l'ozone de nuit et l'ozone de jour doit exister dans la haute stratosphère et la basse mésosphère.

Au coucher du Soleil les réactions de photodissociation 1 et 4 vont s'arrêter les premières et à ce moment la principale perte des atomes d'oxygène est la réaction de recombinaison par choc triple 2 du fait de la très faible concentration en NO_2. Ensuite après l'arrêt de la photodissociation de NO_2 (réaction 15) NO va être transformé en NO_2 par la réaction 16. On peut donc prévoir un maximum de l'ozone au moment du coucher du Soleil symétrique du minimum du lever.

Afin de préciser ces résultats nous comptons répéter cette expérience en employant un pointeur d'étoile qui permettra de réduire le champ de l'appareil à quelques minutes d'arc et ainsi de prolonger la mesure jusqu'à l'arrivée du rayonnement ultraviolet sur la ligne de visée étoile-photomètre dans la haute stratosphère. En effet avec un champ réduit la lumière diffusée par les hautes couches de l'atmosphère occultera moins vite le signal dû à l'étoile.

D'autre part, nous envisageons de construire un modèle mathématique étudiant spécialement le lever du Soleil entre 40 et 55 km d'altitude afin d'exploiter les prochaines mesures. On disposerait alors d'un outil efficace pour l'étude des constituants mineurs de la haute atmosphère et des constantes des réactions qui les lient.

Remerciements

Nous remercions Madame A. Vassy et Monsieur le Professeur M. Garnier qui nous ont permis par leur aide matérielle et leurs encouragements de réaliser cette expérience. Monsieur D. Huguenin, en nous permettant d'utiliser la remarquable nacelle de l'Observatoire de Genève et en nous faisant bénéficier de son expérience des vols stratosphériques, nous a fourni une aide décisive.

Manuscrit reçu le 30 Novembre 1973

BIBLIOGRAPHIE

Ackerman M. et **Muller C.**, "Stratospheric methane and nitrogen dioxide from infrared spectra", *Pageoph*, **106-108**, 1325-1335, 1973.

Arvesen J.C., Griffin R.N. et **Douglas Pearson B.**, "Determination of extraterrestrial solar spectral irradiance from a research aircraft", *Applied Optics*, **8**, (11), 2215-2232, 1969.

Benson S.W. et **Axworthy A.E.**, "Reconsiderations of rate constants from the thermal decomposition of ozone", *J. Chem. Phys.*, **42**, 2614-2615, 1965.

Bogess A. et **Kondo Y.**, "Rocket ultraviolet spectrophotometry in the Orion region", *Astrophys. J.*, **151**, L5–L7, 1968.

Bowman M.R. et **Thomas L.**, "Sunrise changes in concentration of minor neutral constituents in the mesosphere", *J. Atmosph. Terr. Phys.*, **35**, 347-352, 1973.

Chapman S., "A theory of upper atmospheric ozone", *Mem. Roy. Meteorol. Soc.*, **3**, 103-125, 1930.

Crutzen P.J., "The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content", *Quart. J.R. Meteorol. Soc. G.B.*, **96**, (408), 320-325, 1970.

Crutzen P.J., "Ozone production rates in an oxygen-hydrogen-nitrogen oxide atmosphere", *J. Geophys. Res.*, **76**, 7311-7327, 1971.

Crutzen P.J., "Gas-phase nitrogen and methane chemistry in the atmosphere", Physics and Chemistry of Upper Atmosphere, B.M. McCormac, Dordrecht, 1973.

Davis D.D., Herron J.T. et **Huie R.E.** – cités par Crutzen (1973)

Davis D.D., Herron J.T. et **Huie R.E.**, "Absolute rate constants for the reaction $O(^3P) + NO_2 \rightarrow NO + O_2$ over the temperature range 230-339°K, *J. Chem. Phys.*, **58**, 530-535, 1973.

De More W.B. et **Raper D.F.**, "Deactivation of $O(^1D)$ in the atmosphere", *Astrophys. J.*, **139**, 1381-1383, 1964.

Fitzsimmons R.V. et **Bair E.J.**, "Distribution and relaxation of vibrationally excited oxygen in the flash photolysis of ozone", *J. Chem. Phys.*, **36**, 2681-2692, 1964.

Hunt B.G., "A non-equilibrium investigation into the diurnal photochemical atomic oxygen and ozone variations in the mesosphere", *J. Atmos. Terr. Phys.*, **27**, 133-144, 1965.

Hunt B.G., "Photochemistry of ozone in a moist atmosphere", *J. Geophys. Res*, **71**, 1385-1398, 1966.

Hunt B.G., "A diffusive-photochemical study of the mesosphere and lower thermosphere and the associated conservation mechanism", *J. Atmosph. Terr. Phys*, **33**, 1869-1892, 1971.

Inn E.C.Y. et **Tanaka Y.**, "Absorption coefficient of ozone in the ultra-violet and visible regions", *J. Opt. Soc. Am.*, **43**, 870-873, 1953.

Johnston H.S., "Gas phase reaction kinetics of neutral oxygen species", NSRDS-NBS 20, National Bureau of Standards, 1968.

Johnston H.S., "Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from supersonic transport exhaust", *Science*, **173**, 517-522, 1971.

Johnston H.S., "Laboratory chemical kinetics as an atmospheric science", Climatic Impact Assessment Program, *Proc.*

Survey Conf., Cambridge (Mass), 90-114, 15-16 février 1972.

Kaufman F., "Aeronomic reactions involving hydrogen, a review of recent laboratory studies", *Ann. Geophys.*, **20** 106-114, 1964.

Kaufman F. et **J.R. Kelso**, "Rate constant of the reaction $O + 2O_2 \rightarrow O_3 + O_2$", *Discuss. Faraday Soc.*, **37**, 26-37, 1964.

Larkin F.S. et **Thrush B.A.**, "Recombinaison of hydrogen atoms in the presence of atmospheric gases", *Discuss. Faraday Soc.*, **37**, 113-117, 1964.

Meira L.G., "Rocket measurements of upper atmospheric nitric oxide and their consequences to the lower ionosphere", *NASA C.R.* 1690, 1971.

Moreels, "Etude de l'émission OH dans la haute atmosphère", Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Paris VI, 31 octobre 1973.

Nicolet M., "Ozone and hydrogen reactions", *Ann. Geophys.* **26**, 531-546, 1970.

Pearce J.B., "Rocket measurement of nitric oxide between 60 and 96 kilometers" *J. Geophys. Res.*, **74**, 853-861, 1969.

Pettersen H.L. et **Kretchmer C.B.**, "Kinetics of recombination of atomic oxygen at room temperature" – U.S. Dept. Commerce, Office Tech. Service, A.D. 283044, 1960.

Rigaud P., "Mise en évidence d'une diminution temporaire de l'ozone de la haute atmosphère au moment du lever du Soleil", *C.R. Acad. Sc. Paris*, **276**, (série B), 445-447, 1973.

Rigaud P., "Mesure de la variation de l'ozone crépusculaire au moyen d'un photomètre stellaire embarqué à bord d'une nacelle stratosphérique". Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Paris VI, 5 octobre 1973.

Rigaud P. et **Seguin J.P.**, "Photomètre stellaire embarquable", *Mesures*, **38**, (5), 97-103, 1973.

Schiff H.I., "Neutral reactions involving oxygen and nitrogen", *Can. J. Chem.*, **47**, 1903, 1969.

Shimazaki T. et **Laird A.R.**, "A model calculation of the diurnal variation in minor neutral constituents in the mesosphere and lower thermosphere including transport effects" - *J. Geophys. Res.*, **75**, 3221-3235, 1970.

Shimazaki T. et **Laird A.R.**, "Seasonal effects on distributions of minor neutral constituents in the mesosphere and lower thermosphere" - *Radio Science*, **7**, 23-43, 1972.

Schofield K., "An evaluation of kinetic rate data for reactions of neutrals of atmospheric interest" – *Planet. Space Sci.*, **15**, 643-670, 1967.

Stecher T.P., "Ultraviolet spectrophotometry of early-type stars", *Astronom. J.*, **74**, 98-102, 1969.

Strobel D.F., "Minor neutral constituents in the mesosphere and lower thermosphere", *Radio-Science*, **7**, 1-21, 1972.

Thomas L. et **Bowman M.R.**, "The diurnal variations of hydrogen and oxygen constituents in the mesosphere and lower thermosphere", *J. Atmosp. Terr. Phys.*, **34**, 1843-1858, 1972.